

К. М. СМЕРНОВ*, О. К. КРЫЛОВА, А. В. ЗАЙЦЕВА, Г. А. ЗЮКОВА

АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»
Государственной Корпорации «Росатом», Москва, Россия, *smirnov@vniiht.ru

ПОЛУЧЕНИЕ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКОМАРГАНЦА¹

Проведены адаптационные лабораторные исследования гидрометаллургической переработки пылей фильтров сухой газоочистки при производстве силикомарганца с целью получения товарных марганцевых продуктов. Показана возможность применения различных методов выщелачивания рудного марганецсодержащего материала для переработки техногенных отходов производств. По минеральному составу пыль фильтров сухой газоочистки можно отнести к смешанному оксидно-силикатному виду марганецсодержащего сырья. Найдены оптимальные условия для получения марганецсодержащих растворов из пылей: сернокислотное восстановительное выщелачивание при температуре 80 °С, соотношении Т : Ж = 1 : 3, продолжительности 2 ч с использованием сульфата железа (II) в качестве восстановителя, с дальнейшей нейтрализацией известковым молоком и фильтрованием под давлением. Содержание основного компонента и примесей в полученных марганецсодержащих растворах составляет, г/дм³: 64-67 Mn; 1,0-2,0 Fe_{общ}; 6,9-7,6 Zn; 0,7 Ca; 0,0002 Cu; <0,01 Ni; 0,001 P; 0,03 SiO₂. Растворы имеют удовлетворительное содержание меди, никеля, фосфора и железа, но завышенное содержание цинка. Степень извлечения цинка ~ 30 %. Исследованы методы дополнительной очистки растворов выщелачивания с использованием жидкого стекла. Подобран режим, при котором степень осаждения цинка составила 82 %. Остаточное содержание его в растворе снизилось до 1,2-1,5 г/дм³. А в полученных солях - карбонате и основном карбонате марганца - до 1,0-1,2 %. Таким образом, в результате совершенствования технологии переработки указанных пылей сухой газоочистки, содержание цинка в марганецсодержащих товарных продуктах снизилось в 5-6 раз.

Ключевые слова: пыль сухой газоочистки, отходы производства силикомарганца, марганецсодержащие растворы, примеси цветных металлов, степень осаждения, цинк, жидкое стекло.

Введение. Для улучшения экологической обстановки на предприятиях и вовлечения в производство техногенных отходов, а также расширения сырьевой базы по марганцу определенным интерес представляют марганецсодержащие продукты, в том числе пыль, накапливающаяся в фильтрах сухой газоочистки при производстве силикомарганца. По минеральному составу данный материал – пыль сухой газоочистки, можно отнести к смешанному оксидно-силикатному виду сырья, содержащего пиролюзит, псиломелан, гетит, кварц, каолинит, криптомелан, литиофит, тодоокит, вернадит. В основном цинк, медь, кобальт, никель в качестве примесей находятся в псиломелане и криптомелане. Химический состав марганцевой пыли (пыль от газоочистки), мас. %: Mn - 22,7; MnO₂ - 10,7 (6,7 Mn⁴⁺, 16,0 Mn²⁺); Fe - 0,41; SiO₂ - 30,8; CaO - 6,2; P - 0,08; Cu - 0,03; Ni<0,002; Zn - 3,8; Co<0,001. Характерной особенностью пробы пыли является преобладание таких мине-

ралов марганца, как пиролюзит и псиломелан, то есть марганец присутствует как в двухвалентном состоянии, так и в четырехвалентном. Дисперсный состав пыли, определённый с помощью лазерного анализатора размеров частиц HORIBA (Япония), показал, что 90 % частиц пыли имеют размеры меньше 1,485 мкм.

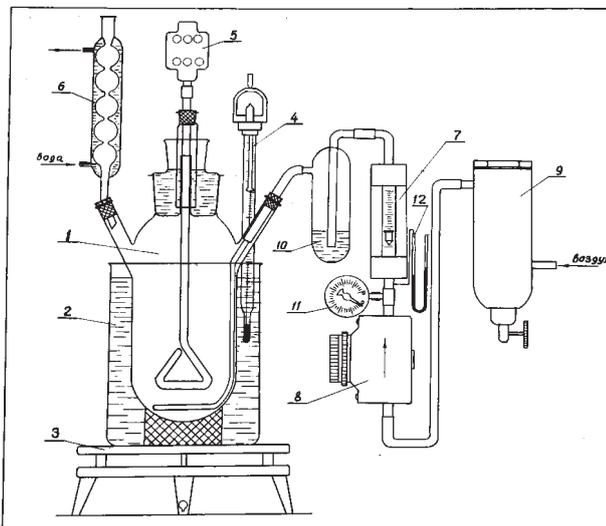
Наличие в товарных марганцевых продуктах примесей цветных металлов и фосфора нежелательно. Для получения солей марганца (сульфат, карбонат, основной карбонат и др.) и смеси оксидов различной степени окисления необходимо иметь исходные растворы с минимально возможным содержанием указанных примесей.

В 90-х годах во ВНИИХТе были проведены исследования с целью разработки гидрометаллургической технологии переработки карбонатных, смешанных оксидно-карбонатных и железо-марганцевых руд с использованием в качестве выщелачивающего реагента серной, азотной и соляной

¹ Материалы статьи доложены на Международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», г. Алматы, 14-17 сентября 2015 г.

кислот, а также применением способа автоклавной переработки сырья при повышенных давлениях с целью получения высококачественных марганцевых концентратов [1]. Процесс гидрометаллургической переработки пылей газоочистки и его показатели близки к условиям и показателям гидрометаллургической переработки марганецсодержащего оксидно-силикатного сырья [2-9].

Экспериментальная часть. Пробу пыли исследовали в условиях сернокислотного восстановительного выщелачивания при температуре 80 °С, соотношении Т:Ж = 1:3-4, продолжительности 2 ч с использованием в качестве восстановителей металлического железа или железа (II) сернокислого семиводного. Процесс выщелачивания осуществляли на специальной установке, схема которой представлена на рисунке 1.



1 – реактор, 2- термостат (водяной); 3- нагреватель; 4- контактный термометр до 100 °С; 5- электромотор перемешивающего устройства (мешалка может быть якорного, пропеллерного и др. вида); 6- холодильник; 7- ротаметр; 8, 11 – регулятор расхода воздуха; 9 – ресивер; 10- визуальный индикатор подачи воздуха; 12 – U –образный манометр (в данных исследованиях система подачи воздуха не задействовалась)

Рисунок 1 - Установка для выщелачивания

Процесс нейтрализации выщелоченной пульпы проводили при атмосферном давлении в стеклянном реакторе с механическим перемешиванием и электрическим нагревом. Пульпу нейтрализовали 20 %-ным известковым молоком (CaO «ч», ГОСТ 8677-76), либо жидким стеклом (ГОСТ 13078-81) при температуре 70±5 °С в течение 0,5 ч, варьируя конечное значения pH. Величину pH измеряли прибором «pH 150 МИ» со стеклянным комбинированным электродом. Объем пульпы в течение опыта поддерживался на постоянном уровне.

Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера при комнатной температуре, кек репульпировали (Т:Ж = 1:5) водой при механическом перемешивании (15 мин), затем фильтровали, промывали кек на фильтре водой и сушили на воздухе (105 °С) до постоянной массы.

Марганец, железо и другие примеси в твердой фазе пульпы определяли химическим разложением пробы и последующим определением методом атомно-абсорбционной спектрометрии (прибор VARIAN AA 240SS). В жидкой фазе пульпы (раствор сульфата марганца) марганец, железо и другие примеси определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии и методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Анализы выполнены в Центре коллективного пользования ИАЦ АО «ВНИИХТ».

Процессы фильтрования вели с использованием камерно-мембранных фильтров под давлением 2 кгс/см², с добавлением различных флокулянтов.

Обсуждение результатов. Составы растворов, полученных с разными восстановителями: металлическим железом и железом (II) сернокислым семиводным представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание основных элементов и примесей в растворах, полученных при выщелачивании пылей, в присутствии восстановителей

Восстановитель	Содержание, г/дм ³							
	Mn	Fe _{общ}	Zn	Ca	Cu	Ni	P	SiO ₂
железо металлическое	73	1,7	8,1	0,4	0,02	0,01	0,01	0,13
FeSO ₄ ·7H ₂ O	84	2,3	8,7	0,4	0,01	0,02	0,01	0,13

Остаточное содержание цветных металлов в кеках составляет, мас. %: 1,0 Zn; 0,05 Ni; 0,004 Cu.

Из экспериментальных данных, представленных в таблице 1 видно, что растворы, полученные при выщелачивании пылей в присутствии различных восстановителей близки по составу, содержание основного элемента – марганца превышает ~ на 10 г/дм³ в растворах, полученных при выщелачивании с железом (II) в качестве восстановителя. Это является следствием большей остаточной кислотности в данном варианте выщелачивания. Для получения чистых марганцевых продуктов необходимы стадии нейтрализации и очистки, для проведения которых использовали известь. При достижении определенных значений pH (5,5-6,5) при-

меси цветных металлов (медь, никель) осаждаются практически полностью, кроме цинка, который в основном остается в растворе. Сложность удаления цинка состоит в том, что при более полном его осаждении, при повышении pH, происходит соосаждение марганца. С увеличением значений pH до 6,0 - 6,5 потеря ценного компонента - марганца составляла не менее 15-20 %. Степень осаждения цинка в этих условиях не более 30 %. Содержание основного компонента и примесей в марганецсодержащих растворах, полученных после нейтрализации CaO до pH 5,5 - 5,8 составляет, г/дм³: 64-67 Mn; 1,0-2,0 Fe_{общ}; 6,9-7,6 Zn; 0,7 Ca; 0,0002 Cu; <0,01 Ni; 0,001 P; 0,03 SiO₂. Из данного раствора с использованием карбоната и бикарбоната натрия осадили соли – основной карбонат марганца и карбонат марганца, составы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав солей, полученных после осаждения карбонатом и бикарбонатом натрия из растворов после нейтрализации

Соли	Содержание, мас. %					
	Mn _{общ}	Fe	Ni;	Co;	Cu	Zn
основной карбонат марганца	38,3	0,34	0,004	0,002	0,001	6,1
карбонат марганца	39,0	0,33	0,005	0,002	0,002	6,5

Из данных, представленных в таблице 2 видно, что составы солей после осаждения практически аналогичны. Для получения смеси оксидов марганца соли прокаливали при температуре 600 °С в течение 2 ч. Химический состав осадков, мас. %: 56-58 Mn_{общ}; 0,4-0,5 Fe; 0,006 Ni; 0,002 Co; 0,002 Cu; 7,8-9,4 Zn, P<5 10⁻⁴.

Для фильтрования пульп пылей, полученных после выщелачивания и осаждения примесей, могут быть рекомендованы камерные и камерно-мембранные фильтры, работающие под давлением. При фильтровании пульп под давлением 2 кгс/см² и введении флокулянтов двух типов Praestol 650 и Praestol 2500 с расходами, соответственно, 200 и 100 г/т твёрдого достигнута удельная производительность 14,3-15,7 кг/м²·цикл. Эффективность отмывки кека от марганца составила 97,7 и 96,8 % при удельном расходе промывной воды 2,1-2,3 м³/т твёрдого.

После выщелачивания пылей газоочистки, нейтрализации пульп и фильтрования образуется силикатный осадок, с содержанием,

%: Mn - 1,0-1,2, Fe - 1,5-2,0, Zn - 0,4-0,5, Ca - 6,3-6,4, Co - 0,001, Cu - 0,006, Ni - 0,001, P - 0,06, SiO₂- 28,0-28,7. Степень извлечения цинка в раствор составила 87,5-88,0 %, марганца - 95,1 - 95,6 %.

Вопросы получения никель- кобальт- медь-содержащих продуктов после очистки технологических растворов марганца после выщелачивания пылей газоочистки не рассматривались из-за невысокого содержания этих примесей в исходном сырье. Необходимо отметить, что при использовании рудного материала с содержанием, %: Ni - 0,04-0,05; Co - 0,03- 0,04; Cu - 0,01-0,015, вышеуказанным способом удается очистить марганецсодержащие растворы до содержания этих элементов не более, г/дм³: 0,01 - Ni, Co и 0,002 - Cu [4].

Методом химического осаждения из раствора, очищенного от примесей, с добавлением гидроксида аммония при повышенной температуре, избыточным давлением кислорода в автоклаве получили смесь оксидов марганца. Преимуществом этой операции является отсутствие необходимости дальнейшего термического воздействия на карбонатные соли марганца для получения его оксидов.

Смесь оксидов марганца, полученная после автоклавного осаждения, имела следующий состав, % мас.: 52,1 Mn; 0,2 Fe; 5,4 Zn; 0,8 Ca; 0,002 Cu; 0,004 Ni; P< 0,015.

Как видно из приведенных составов марганцевых продуктов, полученных различными способами, они имели удовлетворительное содержание меди, никеля, фосфора и железа, но завышенное содержание цинка – не менее 5,4 %, что снижает их стоимость и существенно сужает область их реализации.

Для решения указанной проблемы специалистами АО «ВНИИХТ» уточнены основные элементы технологии: сернокислотное восстановительное выщелачивание пылей проводили при температуре 80 °С, соотношении Т:Ж = 1:3, продолжительности 2 ч с использованием сульфата железа (II) в качестве восстановителя, а на стадии нейтрализации и очистки применили жидкое стекло.

Марганецсодержащий раствор после выщелачивания пыли, направляемый на нейтрализацию с целью очистки от примесей, имел состав, г/дм³: Mn – 47,7; Fe – 1,1; Zn – 8,5. Нейтрализация раствора проводилась в реакторе при непрерывном перемешивании и температуре 60 °С. Условия нейтрализации и полученные ре-

зультаты представлены в таблице 3. Для сравнения в таблице представлены результаты традиционного метода очистки гашеной известью.

Таблица 3- Сравнительные результаты очистки марганецсодержащих растворов от примесей цинка и железа после выщелачивания пылей

Условия нейтрализации	Результаты нейтрализации			
	содержание основного элемента и примесей в растворах г/дм ³			% очистки от Zn
	Mn	Fe	Zn	
1 стадия – нейтрализация СаО до pH=3,3 2 стадия – нейтрализация мелом до pH=5,2	43,4	0,55	7,2	15,5
нейтрализация СаО (расход 5 %) до pH=5,0	44,6	0,56	6,0	29,9
нейтрализация 42,5 %-ным раствором жидкого стекла до pH=5,4	45,2	0,47	1,5	82,0
нейтрализация 42,5 %-ным раствором жидкого стекла до pH=3	47,5	0,98	8,2	3,1

В ходе исследований подобран режим осаждения примеси, при котором степень осаждения цинка достигла 82 %, с остаточным содержанием его в растворе 1,2-1,5 г/дм³. В полученных солях (карбонат и основной карбонат марганца) содержание цинка снизилось до 1,0-1,2 %.

В результате совершенствования технологии переработки пылей сухой газоочистки от производства силикомарганца, в марганецсодержащих товарных продуктах содержание цинка снизилось в 5-6 раз.

Выводы. Отработанные ранее гидрометаллургические методы получения марганецсодержащих продуктов из рудного сырья, включающие сернокислотное выщелачивание с использованием восстановителей (металлического железа или железа (II) сернокислого семиводного), вполне приемлемы для переработки техногенных отходов производства силикомарганца.

Дополнительная очистка марганецсодержащих растворов выщелачивания пылей сухой газоочистки от примеси цинка возможна с применением жидкого стекла и позволяет достичь степени осаждения этого компонента 82 %.

Разрабатываемая технология может найти применение при переработке других марганецсодержащих отходов производства (шлаки производства ферромарганца), а также забалансовых оксидно-силикатных марганцевых руд.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Пат. 1328397 РФ. Способ переработки железомарганцевых руд / Смирнов И.П., Иванов Г.Ф., Непухарева Н.Л., Трусова В.М. опубл.07.08.1987. Бюл. №16.
- 2 Пат. 2484161 РФ. Способ извлечения марганца из марганецсодержащего сырья / Борноволоков А.С. опубл. 22.12.2011. Бюл. № 24.
- 3 Пат. 2538877 РФ. Способ осаждения марганцевого концентрата из сернокислотных растворов или стоков / Викторов В.В., Сирина Т.П., Красненко Т.И., Соловьев Г.В. опубл. 09.01.2014. Бюл. № 1.
- 4 Смирнов И.П., Логвиненко И.А., Трусова В.М. Гидрометаллургическая технология переработки марганцевых руд // Состояние марганцево-рудной базы России: матер. 1-ой науч.-тех. конф. - Екатеринбург, Россия, 2000. -С. 208-215.
- 5 Пат.2172791 РФ Способ получения диоксида марганца / Птицин А.Н., Галкова Л.И., Ледвий В.В., Добрышев Б.В., Скопов С.В. опубл.21.02.2000. Бюл. №1.
- 6 Пат. 2125109 РФ Способ получения диоксида марганца / Гайдт Д.Д., Первушина А.В. опубл. 20.01.1999, Бюл.№1.
- 7 Нагуман П.Н. Определение режима прохождения реакции выщелачивания марганца // Обогащение руд – 2008 - №4 – С. 33-34
Токаева, З. М. О сернокислотном выщелачивании окисленных марганцевых руд // Горный журнал - 2000. - № 11-12. - С. 92-94.
- Шидловская И.П., Набойченко С.С., Лебедь А.Б., Мальцев Г.И. Определение оптимальных условий осаждения гидроксидов металлов – примесей при очистке сточных вод / Медногорский медно-серный комбинат - Медногорск, 2004. -12 с. - Деп. в ВИНТИ 30.12.2004. - № 2084-B2004

REFERENCES

- 1 Pat. 1328397 RF. *Sposob pererabotki zhelezomargantsevykh rud* (Method of processing ferromanganese ores) Smirnov I.P., Ivanov G.F., Nepuhareva N.L., Trusova V.M. publ. 07.08.1987, 16 (in Russ.)
- 2 Pat. 2484161 RF *Sposob izvlecheniya margantsa iz marganetsoderzhashchego syr'ya* (Method of extraction of manganese from manganiferous raw material) Bornovolokov A.S., publ. 22.12.2011, 24. (in Russ.)
- 3 Pat. 2538877 RF *Sposob osazhdeniy margantsevo-go kontsentrata iz sernokislonykh rastvorov ili stokov* (Method of manganese concentrate precipitate from sulfuric acid solutions or sewerage) Victorov V.V., Sirina T.P., Krasnenko T.I., Solovov G.B., publ. 09.01.2014, 1. (in Russ.)
- 4 Smirnov I.P., Logvinenko I.A., Trusova V.M. *Gidrometallurgicheskaya tekhnologiya pererabotki margantsevykh rud* (Hydrometallurgical technology for processing manganese ores) *Sostoyanie margantsevo-rudnoj bazy Rossii: mater. 1-oj nauch.-tekh. konf.* (State of manganese ore base of Russia: Proceedings of First Sci.-Tech Conf.) Ekaterinburg, Russia. 2000. 208-215. (in Russ.)
- 5 Pat. 2172791 RF *Sposob polucheniya dioksida margantsa* (Manganese dioxide production process) Ptitsyn A.N., Galkova L.I., Ledvij V.V., Dobyshev B.V., Skopov S.V., publ. 21.02.2000, 1 (in Russ.)
- 6 Pat 2125109 RF *Sposob polucheniya dioksida margantsa* (Manganese dioxide production process) Gajdt D.D., Pervushina A.V., publ 20.01.1999, 1 (in Russ.)
- 7 Naguman P.N. *Opreделение rezhima prohozhdeniya reaktsii vishchelachevaniya margantsa* (Determination of man-

ganese leaching reaction conditions) *Obogashchenie Rud = Ore-Dressing*. 2008. 4 33-34. (in Russ.)

8 Тосаева З.М. О сернокислотном вихчелачевании окисленных марганцевых руд (About sulphuric acid leaching of the oxidized manganese ores) *Gornyj Zhurnal = Mining Journal*. 2000. 11-12. 92-94. (in Russ.)

9 Shidlovskaj I.P., Naboihenko S.S., Lebed A.B., Malcev G.I. *Opreделение optimal'nykh. uslovij osazhdeniya gidroksidov metall-ov-primesej pri ochistke stochnykh vod* (Determination of optimum conditions of sedimentation of hydroxides of metals-impurities at sewage treatment). Mednogorsk copper-sulphury enterprise - Mednogorsk, 2004. 12. - Dep.VINITI 30.12.2004, 2084-B2004 (in Russ.)

Түйіндеме

Тауарлы марганецті өнімдерді алу мақсатында силикомарганецті өңдегендегі құрғақ газтазалау сүгіштерінің шаңдарын гидрометаллургиялық өңдеу бойынша бейімделген зертханалық зерттеулер жүргізілді. Өндірістің техногенді қалдықтарын қайта өңдеу үшін кендік марганецқұрамды материалды ерітінділеудің әртүрлі әдістерін қолдану мүмкіндіктері көрсетілді. Минералдық құрамы бойынша құрғақ газтазалау сүгіштерінің шаңдарын марганецқұрамды шикізаттың аралас оксидті-силикатты түріне жатқызуға болады. Шаңдардан марганецқұрамды ерітінділерді алудың оңтайлы жағдайлары табылды: тотықсыздандырығыш ретінде темір сульфаты (II) пайдаланылып, Қ:С қатынасы 1:3 тең болғанда 2 сағат бойы күкіртқышқылдық тотықсыздандыру арқылы ерітінділеу, содан кейін избес сүтімен нейтралдау және қысыммен сүзу. Алынған марганецқұрамды ерітінділерде негізгі компоненттің және қоспалардың мөлшері төмендегідей болады, г/дм³: 64-67 Mn; 1,0-2,0 Fe_{жалпы}; 6,9-7,6 Zn; 0,7 Ca; 0,0002 Cu; <0,01 Ni; 0,001 P; 0,03 SiO₂. Ерітінділердегі мыстың, никельдің, фосфордың және темірдің мөлшері қанағаттанарлық, ал мырыштың мөлшері көп болады. Мырыштың бөліну дәрежесі ~ 30 %. Сұйық әйнек қолданылып ерітінділеудің ерітінділерін қосымша тазалау әдістері зерттелді. Мырыштың тұну дәрежесі 82 % болатын, оның ерітіндідегі қалдық мөлшері 1,2-1,5 г/дм³ дейін төмендейтін, ал алынған тұздардағы (карбонат және негізгі марганец карбонаты) 1,0-1,2 % дейін төмендейтін режим анықталды. Сонымен аталған құрғақ газтазалау шаңдарын өңдеудің технологиясын жетілдірудің нәтижесінде тауарлы марганецқұрамды өнімдерде мырыштың мөлшері 5-6 есеге азайды.

Түйін сөздер: құрғақ газтазалау шаңы, силикомарганец өндірісінің қалдықтары, марганецқұрамды өнімдер, түсті металдар қоспалары, мырыштың тұну дәрежесі, сұйық әйнек.

Summary

Adaptation laboratory researches on hydrometallurgical processing of filter dusts from gas dry purification at the silicomanganese production to produce manganese commodity products were conducted. The possibility of using different methods of manganese ore material leaching for the processing of industrial waste was shown. Dry gas cleaning filter dust by mineral composition can be attributed to a mixed oxide-manganese silicate type of material. Optimum conditions for the preparation of manganese-containing solutions of the dusts from gas treatment are found: sulfuric acid reductive leaching at 80 °C; the ratio S : L = 1 : 3; the duration of 2 hours; using iron sulfate (II) as a reducing agent, and subsequent neutralizing by lime milk and filtration at pressure. Contents of the main component and impurities in the manganese solution were, g/dm³: 64-67 Mn; 1.0-2.0 Fe_{total}; 6.9-7.6 Zn; 0,7 Ca; 0,0002 Cu; <0,01 Ni; 0,001 P; 0,03 SiO₂. Solutions have satisfactory contents of copper, nickel, phosphorus and iron, but a high content of zinc. Zinc recovery rate is ~ 30 %. Further purification of leached solutions was studied by using liquid silica glass. The mode at which the degree of zinc precipitation 82 % was chosen. Zinc residual content in the solution decreased up to 1,2-1,5 g/dm³, and in the obtained salts (the carbonate and the basic carbonate of manganese) - to 1,0-1,2 %. Thus, as a result of improvement of technology for processing of the dusts from dry gas purification zinc content in manganese commodity products decreased 5-6 times.

Keywords: dry gas cleaning dust, silicomanganese production wastes, manganese solutions, rare earth metals impurity, degree of precipitation, zinc, liquid silica glass.

Поступила 23.11.2015.